

● 25/03

● PCT/JP03/09628

09.09.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月11日

出願番号
Application Number: 特願2002-299667
[ST. 10/C]: [JP2002-299667]

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

PCT

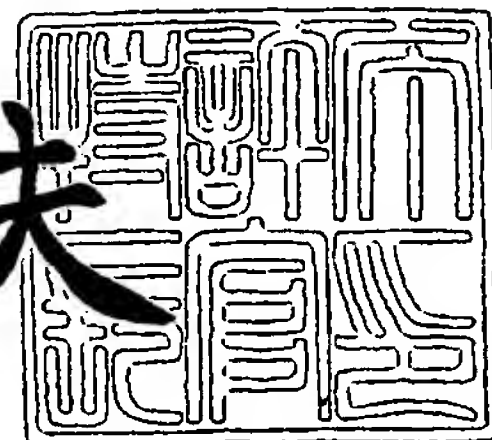
出願人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01446

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
 内

 【氏名】 新城 隆

【特許出願人】

 【識別番号】 000002174

 【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100086586

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 安富 康男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033891

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 190℃の条件下で450%の剪断ひずみを与えたときに、前記剪断ひずみを与えてから0.1秒後の緩和弾性率 $G(0.1)$ が30Pa以上103Pa以下であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 190℃の条件下で450%の圧縮ひずみを与えたときに、前記剪断ひずみを与えてから0.1秒後の緩和弾性率 $G(0.1)$ が30Pa以上103Pa以下であり、かつ、前記剪断ひずみを与えてから1秒後の緩和弾性率 $G(1)$ が3Pa以上 5×10^2 Pa以下であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項3】 融点が180～280℃の結晶性ポリマー成分とガラス転移点温度が50～80℃の非結晶性ポリエステル成分とを含有することを特徴とする請求項1又は2記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項4】 融点が180～280℃の結晶性ポリマーセグメントとガラス転移点温度が50～80℃の非結晶性ポリエステルセグメントとのブロック共重合体を主成分とすることを特徴とする請求項1又は2記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項5】 融点が180～280℃の結晶性ポリマーとガラス転移点温度が50～80℃の非結晶性ポリエステルとの混合物を主成分とすることを特徴とする請求項1又は2記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項6】 結晶性ポリマーは、結晶性ポリエステルであることを特徴とする請求項3、4又は5記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項7】 結晶性ポリマーは、ポリアミドであることを特徴とする請求項3、4又は5記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載のトナー用樹脂組成物を用いてなることを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れるトナー用樹脂組成物及びトナーに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

現在、電子写真等において静電荷像を現像する方式としては、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式においては、通常、トナーはキャリアと呼ばれる鉄粉、ガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電氣的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、加熱ローラ等によって定着されて永久可視像となる。

【0 0 0 3】

定着の方法としては、トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した熱定着ローラの表面に、被定着シートのトナー画像を圧接触させながら通過せしめることにより行なう加熱ローラ法が汎用されている。

この熱定着ローラ法においては、トナーには、トナーの一部が熱定着ローラ表面に付着しそれが紙に再転写するオフセット現象が起こりにくいこと、樹脂同士が様々な環境を通して受ける熱によってトナーが凝集するブロッキング現象が起こり難いこと、及び、低温での定着が可能であることが求められる。従来のトナーはこれらのバランスを考慮し設計されていた。

【0 0 0 4】

近年、電子写真装置にはより高速での複写を可能にし、しかも、消費電力を抑えて経済性を向上させることが要求されており、これに対応してより低温で定着可能なトナーが求められるようになってきた。しかしながら、低温定着性を改善しようとする耐高温オフセット性が悪化してしまう傾向にあり、低温定着性と耐高温オフセット性とを高いレベルで両立させることは困難であった。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とするものである。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

本発明は、190℃の条件下で450%の剪断ひずみを与えたときに、前記剪断ひずみを与えてから0.1秒後の緩和弾性率 $G(0.1)$ が30Pa以上 10^3 Pa以下であるトナー用樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0 0 0 7】

本発明者らは、鋭意検討の結果、トナーのオフセットは、溶融したトナーの凝集力がトナーと熱定着ローラの接着力よりも小さい場合に発生し、トナーの耐高温オフセット性は、トナー用樹脂組成物の凝集力の大きさと大変形下でのトナー用樹脂組成物の緩和弾性率に関係があることを見出した。更に鋭意検討した結果、一定の緩和弾性率を有するトナー用樹脂組成物を用いれば、トナーの耐高温オフセット性を維持したまま低温定着性を改善できることを見出した。

【0 0 0 8】

本発明のトナー用樹脂組成物は、190℃の条件下で450%の剪断ひずみを与えたときに、上記剪断ひずみを与えてから0.1秒後の緩和弾性率 $G(0.1)$ の下限が30Pa、上限が 10^3 Paである。30Pa未満であると、得られるトナーの耐高温オフセット性が不十分となり、十分に広い定着温度域を得ることができない。 10^3 Paを超えると、得られるトナーの低温定着性が不十分になる。

【0 0 0 9】

また、本発明のトナー用樹脂組成物は、更に、190℃の条件下で450%の圧縮ひずみを与えたときに、前記剪断ひずみを与えてから1秒後の緩和弾性率 $G(1)$ の好ましい下限が3Pa、好ましい上限が 5×10^2 Paである。3Pa未満であると、得られるトナーの耐高温オフセット性が不十分となることがあり、十分に広い定着温度域を得ることができないことがある。 5×10^2 Paを超えると、得られるトナーの低温定着性が不十分になることがある。

【0 0 1 0】

なお、上記緩和弾性率は、例えば、本発明のトナー用樹脂を溶融した後に所定の

大きさの円盤状に成形したものを試験用試料とし、緩和弾性率測定装置（例えば、レオメトリックス社製 RMS-800 等）を用いて測定することができる。

【0011】

本発明のトナー用樹脂組成物は、角周波数 62.8 rad/sec 、歪み振幅 1% で測定した 120°C の弾性正接 $\tan \delta (120)$ の好ましい下限が 0.5、好ましい上限が 2 であり、 160°C の弾性正接 $\tan \delta (160)$ の好ましい下限が 0.5、好ましい上限が 5 である。弾性正接 $\tan \delta (120)$ が 0.5 未満であると、得られるトナーの低温定着性が不十分となることがあり、2 を超えると、得られるトナーの耐高温オフセット性が不十分になることがある。また、弾性正接 $\tan \delta (160)$ が 0.5 未満であると、得られるトナーの低温定着性が不十分となることがあり、5 を超えると、得られるトナーの耐高温オフセット性が不十分になることがある。

なお、上記弾性正接 $\tan \delta$ は、本発明のトナー用樹脂組成物を所定の大きさの円盤状に圧縮成形したものを試験用試料とし、粘弾性測定装置（例えば、レオメトリックス社製 RMS-800 等）を用いて測定することができる。

【0012】

本発明のトナー用樹脂組成物は、 60°C における針入度が 10 未満（単位 0.1 mm）であることが好ましい。針入度が 10 を超えると、得られるトナーの耐ブロッキング性が不十分となることがある。

なお、上記針入度は、ASTM D1321 に準拠した方法により測定することができる。

【0013】

このような物理的性質を満たすトナー用樹脂組成物としては、例えば、融点が $180 \sim 280^\circ\text{C}$ の結晶性ポリマー成分（以下、結晶性ポリマー成分ともいう）とガラス転移点温度が $50 \sim 80^\circ\text{C}$ の非結晶性ポリエステル成分（以下、非結晶性ポリエステル成分ともいう）とを含有するトナー用樹脂組成物が好適である。

上記結晶性ポリマー成分と非結晶性ポリエステル成分とを含有するトナー用樹脂組成物としては、結晶性ポリマーセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとのブロック共重合体を主成分とするものであってもよいし、結晶性ポリマーと

非結晶性ポリエステルとの混合物を主成分とするものであってもよい。

【0014】

上記結晶性ポリマー成分と非結晶性ポリエステル成分とを含有するトナー用樹脂組成物を用いれば、容易に上述の物理的性質を満たすことができ、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れたトナーを得ることができる。

これは、非結晶性ポリエステル成分により低温定着性を確保できる一方で、結晶性ポリマー成分が物理的架橋構造を形成し得ることから耐高温オフセット性を改善できることによると考えられる。ここで、物理的架橋構造とは、ポリマー鎖が化学結合を介して架橋しているのではなく、ポリマー鎖間の相互作用により疑似架橋を形成している状態をいう。物理的架橋は化学的架橋と異なり、温度の上昇や強い圧力等によって相互作用が弱くなることから、低温では物理的架橋構造をとって流動しないポリマー成分も、温度の上昇や強い圧力等により流動することが可能となることから上述の物理的な性能を満たすことができるものと思われる。

なお、本明細書において、結晶性ポリマーとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示し、結晶化度が10%を超えるポリマーを意味し、非結晶性ポリエステルとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示さず、結晶化度が10%以下であるポリエステルを意味する。

【0015】

上記結晶性ポリマー成分の融点は180～280℃である。180℃未満であると、十分な耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性が得られなくなり、280℃を超えると、生産性が格段に悪化してしまう。

また、上記非結晶性ポリマー成分のガラス転移点温度は50～80℃である。50℃未満であると、得られるトナーの保存性が低下し、80℃を超えると、低温定着性の向上効果が不十分となる。

【0016】

上記結晶性ポリマー成分としては、結晶性ポリエステル又は結晶性ポリアミドが好適である。

上記結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸及びジオールを縮重合させることにより得られる。

上記ジカルボン酸としては、例えば、*o*-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。なかでも、結晶性を付与するために、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び、これらの無水物及び低級アルキルエステルが好適に用いられる。

【0017】

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパングリコール、1, 4-ブタングリコール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパングリコール、1, 3-ブタングリコール、2, 3-ブタングリコール、ネオペンチルグリコール（2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール）、1, 2-ヘキサングリコール、2, 5-ヘキサングリコール、2-メチル-2, 4-ペンタングリコール、3-メチル-1, 3-ペンタングリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサングリコール等の脂肪族ジオール類；2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1, 4-シクロヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

【0018】

上記結晶性ポリエステルとしては、低温定着性と高温耐オフセット性のバランスに優れるトナーが得られることから、1, 4-シクロヘキサンジメタノールとエチレングリコールとテレフタル酸とを共重合させたポリマーに由来することが好ましい。

更に高温耐オフセット性を向上するためには、高融点の結晶性ポリエステルセグメントが好ましく、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフ

タレート (PEN)、ポリブチレンナフタレート (PBN) 等に由来することが好ましい。

更に低温定着性を向上させ、ブロッキングを防ぐためには高融点結晶性ポリエステルセグメントは、ポリブチレンテレフタレート (PBT) に由来することが好ましい。

【0019】

上記結晶性ポリアミドとしては、4-ナイロン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6,10-ナイロン、6,12-ナイロン等の脂肪族ナイロン；芳香族ナイロン、脂環族ナイロン等が挙げられる。

結晶性ポリアミドは分子間の凝集力が強いので、ポリエステルに対して少量用いるだけで耐高温オフセット性を発現させることができ、樹脂自体の強度を増大することができる。

【0020】

上記非結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合させて得ることができる。

上記ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸これらの無水物及び低級アルキルエステル等のジカルボン酸等が挙げられる。

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の脂肪族ジオール類；1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

【0021】

上記非結晶性ポリエステルのガラス転移点温度は、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸はガラス転移点温度を向上させる働きがあり、セバシン酸やアジピン酸等の長鎖の脂肪族ジカルボン酸はガラス転移点温度を低下させる働きがあるので

これらのジカルボン酸を適宜組み合わせることにより目的のガラス転移点温度を達成することができる。しかしながら、このように芳香族ジカルボン酸と長鎖の脂肪族ジカルボン酸とを適宜組み合わせることによって目的のガラス転移点温度を達成した場合、軟化温度が高くなりすぎる傾向がある。

そこで、上記非結晶性ポリエステルセグメントは、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる 2 価の屈曲モノマー又は分岐鎖を有する 2 価のモノマーのいずれかを少なくとも含有する多価カルボン酸と多価アルコールを含むモノマー混合物を重合させてなるポリマーに由来することが好ましい。これら 2 価の屈曲モノマーや分岐鎖を有する 2 価のモノマーを含有するモノマー混合物を重合してなるポリマーは、目的のガラス転移点温度と低い軟化温度をより容易に両立させることができ、セグメントの結晶化を効果的に抑制することができる。

【0 0 2 2】

上記 2 価の屈曲モノマーとしては、オルト位又はメタ位がカルボキシル基で置換された芳香族ジカルボン酸、オルト位又はメタ位がヒドロキシル基で置換された芳香族ジオール、非対称位置にカルボキシル基を有する多環芳香族ジカルボン酸、非対称位置にヒドロキシル基を有する多環芳香族ジオール等ポリマーの分子鎖に屈曲した分子構造を導入できるモノマーであればジカルボン酸やジオールに限定されず、例えば、ジカルボン酸の無水物や低級エステル、モノヒドロキシモノカルボン酸等であってもよく、例えば、無水フタル酸、o-フタル酸、イソフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸及びこれらの無水物や低級エステル、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸等のモノヒドロキシモノカルボン酸、カテコール等のジオールが挙げられる。

【0 0 2 3】

また、分岐鎖を有する 2 価のモノマーは、分岐鎖の立体障害によりポリエステルブロック共重合体の結晶化を効果的に抑制する。結晶化を効果的に抑制できる分岐鎖を有するモノマーとしては、分岐アルキル鎖を有する脂肪族ジオールや、分岐アルキル鎖を有する脂環式ジオール等が挙げられる。なお、脂環式ジオールとしては、複数の脂環式ジオールが分岐アルキレン鎖により連結された脂環式ジオ

ールが好ましい。

【0024】

上記分岐鎖を有する2価のモノマーとしては特に限定されず、例えば、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチレングリコール(2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール)、1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

【0025】

上記結晶性ポリマー成分と上記非結晶性ポリエステル成分とは相溶するものであることが好ましい。両者が相溶することによって、得られるトナー用樹脂組成物は無色透明となり、良好な発色を行うことができるカラートナー用樹脂組成物として好適に用いることができ、また、高い樹脂強度を有しているので、耐高温オフセット性に優れたトナー用樹脂組成物として好適に用いることができる。

なお、上記相溶とは、上記結晶性ポリエステルと上記非結晶性ポリエステルとが、均一に混和する状態をいい、これらは、完全に相溶しても、また一部が相溶してもよい。

【0026】

上記結晶性ポリマー成分と上記非結晶性ポリエステルとが相溶するためには、上記結晶性ポリマー成分と上記非結晶性ポリエステルとが構成モノマーとして、例えばテレフタル酸等の共通のモノマー成分を有することが好ましい。例えば、上記結晶性ポリマー成分が、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであり、一方、非結晶性ポリエステルは、テレフタル酸、ネオペンチレングリコール、並びに、エチレングリコール及び/又は1, 4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなるも

のであるときには、両者はよく相溶する。

【0027】

上記結晶性ポリマー成分と非結晶性ポリエステル成分とを含有するトナー用樹脂組成物が、結晶性ポリマーセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとのブロック共重合体である場合、結晶性ポリエステルセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとの配合量としては、結晶性ポリエステルセグメントの配合量の好ましい下限が1重量%、好ましい上限が70重量%であり、非結晶性ポリエステルセグメントの配合量の好ましい下限が30重量%、好ましい上限が99重量%である。結晶性ポリエステルセグメントの配合量が1重量%未満であると、耐高温オフセット性が不十分となる場合があり、70重量%を超えると、低温定着性が不十分となる場合がある。結晶性ポリエステルセグメントの配合量の好ましい下限は3重量%、好ましい上限は70重量%であり、非結晶性ポリエステルセグメントの配合量の好ましい下限は30重量%、好ましい上限は97重量%である。

【0028】

また、上記ブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)の好ましい下限は2万であり、好ましい上限は20万である。2万未満であると、十分な耐高温オフセット性が得られないことがあり、20万を超えると、低温定着性に劣ったものとなることがある。より好ましい下限は3万、より好ましい上限は15万である。

【0029】

上記結晶性ポリマー成分と非結晶性ポリエステル成分とを含有するトナー用樹脂組成物が、結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとの混合物を主成分とするものである場合、結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとの含有量としては、結晶性ポリマーの含有量の好ましい下限が0.5重量%、好ましい上限が30重量%であり、非結晶性ポリエステルの含有量の好ましい下限が99.5重量%、好ましい上限が70重量%である。結晶性ポリエステルの含有量が0.5重量%未満であると、耐高温オフセット性が劣ることがあり、30重量%を超えると、低温定着性が劣ることがある。より好ましい下限は1重量%、より好ましい上限は20重量%である。

【0030】

上記結晶性ポリマー成分と非結晶性ポリエステル成分とを含有するトナー用樹脂組成物が、結晶性ポリマーセグメントと非結晶性ポリエステルセグメントとのブロック共重合体である場合、上記ブロック共重合体を作製する方法としては特に限定されないが、例えば、重量平均分子量2000～10万の結晶性ポリマーと、重量平均分子量2000～30000の非結晶性ポリエステルとを、リン系化合物の存在下でブロック重合する方法等が挙げられる。このような分子量を有する結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとを用いることにより、反応効率を落とさずに、ブロック化を制御することができる。

【0031】

上記結晶性ポリマー成分と非結晶性ポリエステル成分とを含有するトナー用樹脂組成物が、結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとの混合物を主成分とするものである場合、本発明のトナー用樹脂組成物を作製する方法としては特に限定されず、例えば、別々に結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとを作製し、結晶性ポリマーの融点以上の温度下で混合する方法等が挙げられる。

【0032】

本発明のトナー用樹脂組成物は、更に、重量平均分子量が2万～30万、好ましくは3万～20万の非結晶性ポリエステルを含有することが好ましい。このような高分子量の非結晶性ポリエステルの配合することにより、得られるトナーの耐高温オフセット性を更に向上させることができる。このような高分子量の非結晶性ポリエステルの配合量としては特に限定されないが、トナー用樹脂組成物全体に対して好ましい下限は2重量%、好ましい上限は30重量%である。2重量%未満であると、十分な耐高温オフセット性向上効果が得られないことがあり、30重量%を超えると、低温定着性に劣ることがある。

【0033】

本発明のトナー用樹脂組成物は、結晶核剤を含有することが好ましい。上記結晶核剤を含有することにより、上記結晶性ポリマー成分の結晶化を促進することができる。上記結晶核剤としては特に限定されないが、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化鉄（III）、酸化チタン等の金属酸化物；炭酸

カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸鉛、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタン酸カリウム等の無機塩；シュウ酸カルシウム、シュウ酸ナトリウム等の有機酸塩；タルク、カオリン、クレイマイカ、ウオラストナイト等の粘土類等が挙げられる。また、上記結晶核剤の形状としては特に限定されず、板状、球状の他、無定形であってもよい。

【0034】

本発明のトナー用樹脂組成物の酸価としては特に限定されないが、酸価が10未満である場合には帯電安定性に優れたトナーを得ることができ、酸価が10～30である場合には濡れ性が向上し、定着性、保存性に優れたトナーを得ることができる。

【0035】

本発明のトナー用樹脂組成物は、上述の緩和弾性率を満たすことから、トナーの耐高温オフセット性を維持したまま低温定着性を改善できることができ、低温定着性と耐高温オフセット性とが高いレベルで両立したトナーを得ることができる。

このため、スイッチを入れてから印刷が可能になるまでの時間を短縮することができるので、経済的であり、更に、ローラの温度が下がっても画像の鮮明性を維持することができるので、印刷の高速化を図ることができる。

【0036】

本発明のトナー用樹脂組成物をバインダー樹脂として用いて、必要に応じて、離型剤、着色剤、電荷制御剤、磁性体、ゴム状ポリマー、スチレン-アクリル酸エステル共重合体からなるトナー用樹脂、キャリア、クリーニング性向上剤等と混合することにより、トナーを製造することができる。このようなトナーもまた、本発明の1つである。

なお、本発明のトナーは、本発明のトナー用樹脂組成物を用いることにより低温定着性及び耐高温オフセット性の両方に優れていることから、離型剤を含有していなくてもよい。本発明のトナーが離型剤を含有しない場合は、透明性が一層向上したトナーとなる。

【0037】

上記離型剤としては特に限定されず、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィン系ワックス；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪族エステル系ワックス；脱酸カルナバワックス；バルチミン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和脂肪族酸系ワックス；プラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪族酸系ワックス；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール系ワックスや脂肪族アルコール系ワックス；ソルビトール等の多価アルコール系ワックス；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド系ワックス；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド系ワックス；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和酸アミド系ワックス；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族ビスアミド系ワックス；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩；スチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーをポリオレフィンにグラフト重合させたグラフト変性ワックス；ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールとを反応させた部分エステルワックス；植物性油脂を水素添加して得られるヒドロキシル基を有するメチルエステルワックス；エチレン成分の含有割合が高いエチレン-酢酸ビニル共重合体ワックス；アクリル酸等の飽和ステアリルアクリレートワックス等の長鎖アルキルアクリレートワックス；ベンジルアクリレートワックス等の芳香族アクリレートワックス等が挙げられる。なかでも、長鎖アルキルアクリレートワックスや芳香族アクリレートワックスは、トナー用樹脂組成物との相溶性に優れ透明性の高いトナーが得られることから好適である。

。

これらの離型剤は単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよいが、特に融点が 3 0 ℃ 以上異なる 2 種以上の離型剤を併用することが好ましい。

上記離型剤のトナー中における大きさとしては特に限定されないが、長径が 2 μ m 以下であることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

上記着色剤としては特に限定されず、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローダミン-B、アゾ系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、スレン系顔料、インジコ系顔料、キノフタロン、ジケトピロロピロール、キナクリドン等が挙げられる。

これらの着色剤の配合量の好ましい下限は、通常、トナー用樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して 1 重量部、好ましい上限は 1 0 重量部である。

【 0 0 3 9 】

上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との 2 種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負帯電用電荷制御剤としては、例えば、クロム錯体、鉄錯体等が挙げられる。なかでも、酸変性荷電制御剤が好適であり、サリチル酸変性であるとトナー用樹脂組成物と架橋してゴム弾性を発現する。ジ- t e r t -ブチルサリチル酸クロム錯体ジ- t e r t -ブチルサリチル酸亜鉛錯体等のアルキル置換サリチル酸の金属錯体は、無色又は淡色であるためトナーの色調に影響を与えないので好ましい。また、上記電荷制御剤としては、荷電制御樹脂 (C C R) も好適に用いることができる。上記荷電制御樹脂としては、例えば、4 級アンモニウム塩を含むモノマー、有機フッ素系モノマー、スルホン酸基含有モノマー、フェニルマレイミド系モノマー等を共重合したスチレンアクリルポリマー等が挙げられる。

これらの電荷制御剤の配合量の好ましい下限は、通常、トナー用樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 重量部、好ましい上限は 1 0 重量部である。

【0040】

上記磁性体としては、例えば、商品名「TAROX BLシリーズ」(チタン工業社製)、商品名「EPTシリーズ」、商品名「MATシリーズ」、商品名「MTSシリーズ」(いずれも戸田工業社製)、商品名「DCMシリーズ」(同和鉄粉社製)、商品名「KBCシリーズ」、商品名「KBIシリーズ」、商品名「KBFシリーズ」、商品名「KBPシリーズ」(いずれも関東電化工業社製)、商品名「Bayoxide Eシリーズ」(Bayer AG社製)等が挙げられる。

【0041】

上記ゴム状ポリマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム(アクリロニトリル-ブタジエン共重合体)、クロロプレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリウレタンエラストマー、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロスルフィン化ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、塩素化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、ニトリルイソプレンゴム等の合成ゴム、ポリエステルエラストマー、ウレタンエラストマー等のエラストマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体等の芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とのブロック共重合体が挙げられる。なお、ブロック共重合体にはスチレン-ブタジエンブロック共重合体やスチレン-イソプレンブロック共重合体等が混合されてあってもよく、これらの水素添加物が混合されてあってもよい。

また、末端に水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基等の極性基を有する芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体からなるゴム状ポリマーは、トナーとの親和性に優れるので好ましい。これら末端に極性基を有するブロック共重合体はリビング重合により得ることができる。

ゴム状ポリマーは、トナーに含まれる樹脂の樹脂強度を向上させることができる

。よって、ゴム状ポリマーを含有するトナーは、トナーのフィルミング現象を防止することができ、また、高い樹脂強度が必要な非磁性 1 成分トナーに好適なトナーが得られる。

【0042】

上記キャリアとしては、例えば、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属単体、合金、酸化物、フェライト等が挙げられる。キャリアは表面が酸化されていてもよい。また、キャリア表面がポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレンポリマー、ポリフッ化ビニリデン、シリコーンポリマー、ポリエステル、ジ-*tert*-ブチルサリチル酸の金属錯体、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン塩基性染料、シリカ粉末、アルミナ粉末等で被覆されていてもよい。キャリアを被覆することにより好ましい摩擦帯電性をキャリアに付与することができる。

【0043】

上記クリーニング性向上剤としては、トナー粒子と混合することによりトナーの流動性が向上するものであれば特に限定されない。トナーの流動性が向上するとトナーがクリーニングブレードに付着しにくくなる。例えば、フッ化ビニリデンポリマー等のフッ素系ポリマー粉末、アクリル酸エステルポリマー等のアクリル系ポリマー粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の脂肪酸金属塩粉末、酸化亜鉛粉末、酸化チタン粉末等の金属酸化物粉末、微粉末シリカ粉末、シランカップリング剤やチタンカップリング剤やシリコンオイル等により表面処理が施されたシリカ粉末、ヒュームドシリカ等が挙げられる。また、上記クリーニング性向上剤としては、アクリル系ポリマーやスチレン系ポリマー等からなる粒径 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の球体も好適に用いることができる。

【0044】

本発明のトナーは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が 2000 以下の位置にピークが認められることが好ましい。これにより定着性が向上する。また、本発明のトナーは、ゲルパーミュエーシ

ョンクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が1万以上の位置にピークが認められることが好ましい。これにより耐水性が向上する。

【0045】

本発明のトナーの粒径としては特に限定されないが、 $5\mu\text{m}$ 以下である場合には特に高い画質が得られる。

本発明のトナーの含水分量としては特に限定されないが、好ましい下限は0.01重量%、好ましい上限は0.2重量%である。0.01重量%未満であると、製造上の問題から製造が困難となり、0.2重量%を超えると、十分な帯電安定性が得られないことがある。

本発明のトナーの安息角としては特に限定されないが、 23°C 、湿度60%における安息角の好ましい下限は1度、好ましい上限は30度である。1度未満であると、トナーのハンドリングが困難となることがあり、30度を超えると、トナーの流動性が不足することがある。なお、上記トナーの安息角は、例えば、パウダーテスター（例えば、ホソカワミクロン社製PT-N型等）等により測定することができる。

【0046】

本発明のトナーの表面粗さとしては特に限定されないが、好ましい下限は $0.01\mu\text{m}$ 、好ましい上限は $2\mu\text{m}$ である。 $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、印字を行うことが困難となることがあり、 $2\mu\text{m}$ を超えると得られる画像の表面光沢が不十分となることがある。なお、上記表面粗さは、本発明のトナーを用いて印字した画像の印字部をJIS B 0601に算術平均粗さ(Ra)の測定方法として規定される方法により測定することができる。

【0047】

本発明のトナーを、特に表面光沢に優れることが要求される用途に用いる場合には、本発明のトナーの粘度としては、 150°C における熔融粘度の好ましい下限が $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、好ましい上限が $5\text{万mPa}\cdot\text{s}$ である。 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると、保存性が劣ることがあり、 $5\text{万mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、十分な表面光沢が得られないことがある。より好ましい上限は $1\text{万mPa}\cdot\text{s}$ である。

【0048】

本発明のトナーは、離型オイルが塗布された定着ローラにより定着されてもよいが、定着ローラに離型オイルが塗布されていなくても良好な定着性を発現することができる。

【0049】

本発明のトナーは、本発明のトナー用樹脂組成物を用いてなることから、低温定着性と耐高温オフセット性とが高いレベルで両立したものとなる。とりわけ、トナー用樹脂組成物としてトナー用融点が180～280℃の結晶性ポリマー成分とガラス転移点温度が50～80℃の非結晶性ポリエステル成分とを含有するものを用いれば、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れる。

【0050】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0051】

(実施例1)

(1) 結晶性ポリエステルの製造

60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸100モル、ジオール成分として1,4-シクロヘキサンジメタノール68モル及びエチレングリコール52モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TTB)0.05モルを仕込み、220℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を665Pa以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60rpmで縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、結晶性ポリエステルを得た。

【0052】

(2) 非結晶性ポリエステル製造

6 0 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 9 0 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 1 0 モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 9 0 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 3 0 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TTB) 0. 0 5 モルを仕込み、2 0 0 ℃で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、6 0 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 6 6 5 P a 以下に減圧し、2 4 0 ℃、攪拌回転数 6 0 r p m で縮合反応を行なうとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

【0 0 5 3】

(3) ポリエステルブロック共重合体の製造

6 0 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、結晶性ポリエステル%、非結晶性ポリエステル 6 0 重量%、及び、亜リン酸を結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルの製造に際して使用された TTB の合計量の等モルよりやや過剰となる 0. 1 1 モル仕込み、反応容器中の結晶が熔融したところで温度を一定に保ち、系内を 6 6 5 P a 以下に減圧し、攪拌回転数 6 0 r p m で反応させ、当初濁っていた反応容器内の溶融体が透明になったところで反応を終了し、ポリエステルブロック共重合体を得た。これをトナー用樹脂組成物とした。

【0 0 5 4】

(4) トナーの製造

上記トナー用樹脂組成物 1 0 0 重量部に荷電制御剤 (TN-1 0 5 : 保土谷化学社製) 1 重量部、カーミン 6 B に属するマゼンダ顔料 5 重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、1 3 0 ℃で溶融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (ラボジェット : 日本ニューマチック社製) で微粉碎して

、平均粒径約 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ のトナー粉末を得た。

更に、このトナー粉末を分級機（MDS-2：日本ニューマチック社製）で分級して、平均粒径約 $10 \mu\text{m}$ のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末 100 重量部に、疎水性シリカ（R972：日本アエロジル社製）1.0 重量部を均一に混合（外添）してトナーを製造した。

【0055】

（実施例 2）

（1）ポリエステルーポリアミドブロック共重合体の製造

60 L の反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 10 モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール 90 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 30 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド（TTB）0.05 モルを仕込むとともに、結晶性ポリアミドとして市販の重量平均分子量 4 万、融点 220°C の 6-ナイロン 2.56 kg も同時に仕込んだ。 200°C で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 665 Pa 以下に減圧し、 240°C 、攪拌回転数 60 rpm で、縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、エステルポリマーを得るとともに 6-ナイロンとブロック重合させた。反応がほぼ終了した時点で亜リン酸 0.06 モルを加え 5 分間混合攪拌してポリエステルーポリアミドブロック共重合体を得た。これをトナー用樹脂組成物とした。

【0056】

（2）トナーの製造

上記トナー用樹脂組成物 100 重量部に荷電制御剤（TN-105：保土谷化学社製）1 重量部、カーミン 6B に属するマゼンダ顔料 5 重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、 130°C で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。

その後、ジェットミル（ラボジェット：日本ニューマチック社製）で微粉碎して、平均粒径約 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ のトナー粉末を得た。

更に、このトナー粉末を分級機（MDS-2：日本ニューマチック社製）で分級して、平均粒径約 $10 \mu\text{m}$ のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末 100 重量部に、疎水性シリカ（R972：日本アエロジル社製）1.0 重量部を均一に混合（外添）してトナーを製造した。

【0057】

（実施例 3）

（1）非結晶性ポリエステル製造

60 L の反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 99 モルとトリメリット酸 1 モルを、ジオール成分としてビスフェノール A プロピレンオキシド付加物 110 モルを、エステル化縮合触媒としてジブチル錫オキシド 0.05 モルを仕込み、 200°C で生成する水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するとともに、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、 240°C 、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

【0058】

（2）結晶性ポリエステルの製造

60 L の反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 100 モルを、ジオール成分として 1,4-ブタンジオール 120 モルを、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド（TTB）0.05 モルを仕込み、 200°C で生成する水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するとともに

に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mm H g 以下に減圧し、2 4 0 °C、攪拌回転数 6 0 r p m で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、結晶性ポリエステルを得た。

【0 0 5 9】

(3) トナー用樹脂組成物及びトナーの製造

得られた非結晶性ポリエステル 1 0 0 重量部と結晶性ポリエステル 6 重量部とを L / D = 3 7 の二軸押出機を用いて、バレル温度 2 4 0 °C で熔融混練することによりトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物 1 0 6 重量部に、荷電制御剤 (T N - 1 0 5 ; 保土ヶ谷化学社製) 1 重量部、カーミン 6 B に属するマゼンタ顔料 5 重量部、カルナバワックス 1 重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、L / D = 3 7 の二軸押出機を用いて、バレル温度 1 3 0 °C で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル (M D S - 2 ; 日本ニューマチック社製) で微粉碎して、平均粒径約 8 ~ 1 2 μ m のトナー粉末を得た。更に、得られたトナー粉末を分級機 (M D S - 2 ; 日本ニューマチック社製) で分級して、平均粒径約 1 0 μ m のトナー粉末を得た。このトナー粉末 1 0 0 重量部に、疎水性シリカ (R 9 7 2 ; 日本アエロジル社製) 1 . 0 重量部を均一に混合 (外添) してトナーを製造した。

【0 0 6 0】

(比較例 1)

(1) 非結晶性ポリエステル 1 の製造

6 0 L の反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 9 0 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 1 0 モル、分岐モノマー成分としてネオペンチルグリコール 9 0 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 3 0 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (T B B) 0 . 0 5 モルを仕込み、2 0 0 °C で生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、6 0 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するととも

に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル 1 を得た。

【0061】

(2) 非結晶性ポリエステル 2 の製造

60 L の反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸 5 モル、分岐モノマー成分としてネオペンチルグリコール 60 モル、他のジオールとしてエチレングリコール 60 モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TTB) 0.05 モルを仕込み、200℃で生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するとともに、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル 2 を得た。

【0062】

(3) 結晶性ポリエステルの製造

60 L の反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 100 モルを、ジオール成分として 1,4-ブタンジオール 120 モルを、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TTB) 0.05 モルを仕込み、200℃で生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するとともに、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5 mmHg 以下に減圧し、240℃、攪拌回転数 60 rpm で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジ

オールを反応系外へ留出させて、結晶性ポリエステルを得た。

【0063】

(4) トナー用樹脂組成物及びトナーの製造

得られた非結晶性ポリエステル1を23重量部、非結晶性ポリエステル2を77重量部及び結晶性ポリエステル10重量部を $L/D=37$ の二軸押出機を用いて、バレル温度 240°C で熔融混練することによりトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物100重量部に、荷電制御剤(TN-105; 保土ヶ谷化学社製)1重量部、カーミン6Bに属するマゼンタ顔料5重量部、カルナバワックス1重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、 $L/D=37$ の二軸押出機を用いて、バレル温度 130°C で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル(MDS-2; 日本ニューマチック社製)で微粉碎して、平均粒径約 $8\sim 12\mu\text{m}$ のトナー粉末を得た。更に、得られたトナー粉末を分級機(MDS-2; 日本ニューマチック社製)で分級して、平均粒径約 $10\mu\text{m}$ のトナー粉末を得た。このトナー粉末100重量部に、疎水性シリカ(R972; 日本アエロジル社製)1.0重量部を均一に混合(外添)してトナーを製造した。

【0064】

(比較例2)

(1) 非結晶性ポリエステルの製造

60Lの反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸10モル、分岐モノマー成分としてネオペンチルグリコール60モル、他のジオールとしてエチレングリコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB)0.05モルを仕込み、 200°C で生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するとともに、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を 5mmHg 以下に減圧し、 240°C 、攪拌回転数 60rpm で縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジ

オールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

【0065】

(2) 結晶性ポリエステルの製造

60 L の反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸100モルを、ジオール成分として1, 4-ブタンジオール120モルを、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド (TTB) 0.05モルを仕込み、200℃で生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 L の反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖するとともに、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、結晶性ポリエステルを得た。

【0066】

(3) ポリエステルブロック共重合体の製造

60 L の反応容器に蒸留塔、水分分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を定法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、結晶性ポリエステル10重量%、非結晶性ポリエステル90重量%、及び、亜リン酸を結晶性ポリエステルオリゴマーと非結晶性ポリエステルオリゴマーの製造に際して使用されたTTBの合計量の等モルよりやや過剰となる0.11モル仕込み、反応容器中の結晶が溶融したところで温度を一定に保ち、系内を5 mmHg以下に減圧し、攪拌回転数60 rpmで反応させ、当初濁っていた反応容器内の溶融体が透明になったところで反応を終了し、ポリエステルブロック共重合体を得た。

これをトナー用樹脂組成物とした。

【0067】

(3) トナーの製造

得られたトナー用樹脂組成物100重量部に、荷電制御剤 (TN-105; 保土ヶ谷化学社製) 1重量部、カーミン6Bに属するマゼンタ顔料5重量部、カルナ

バワックス1重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、 $L/D=37$ の二軸押出機を用いて、バレル温度 130°C で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル(MDS-2; 日本ニューマチック社製)で微粉碎して、平均粒径約 $8\sim 12\mu\text{m}$ のトナー粉末を得た。更に、得られたトナー粉末を分級機(MDS-2; 日本ニューマチック社製)で分級して、平均粒径約 $10\mu\text{m}$ のトナー粉末を得た。このトナー粉末100重量部に、疎水性シリカ(R972; 日本アエロジル社製)1.0重量部を均一に混合(外添)してトナーを製造した。

【0068】

実施例1～3及び比較例1、2で得られたトナー用樹脂組成物及びトナーを用いて以下に示す評価を行った。結果は表1に示した。

【0069】

[重量平均分子量]

(1) 結晶性ポリマー

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のHFIP-806M(2本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は 40°C 、試料は0.1重量%ヒドロキシフルオロイソプロパノール(HFIP)溶液($0.45\mu\text{m}$ のフィルターを通過したもの)、注入量は $100\mu\text{L}$ 、キャリアー溶媒としては1L当たりTFAを0.68g含むHFIPを用いた。校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

(2) 非結晶性ポリエステル

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のKF-800P(1本)、KF-806M(2本)、KF-802.5(1本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は 40°C 、試料は0.2重量%THF溶液($0.45\mu\text{m}$ のフィルターを通過したもの)、注入量は $100\mu\text{L}$ 、キャリアー溶媒はTHF、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

【0070】

[ガラス転移点温度(T_g)]

示差走査熱量計としてセイコー電子工業社製のDSC-6200Rを用いて、昇温速度10℃/分で、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格(9.3「ガラス転移点温度の求め方」)に記載されている中間ガラス転移点温度を求めた。

【0071】

[結晶融点(T_m)]

示差走査熱量計としてセイコー電子工業社製のDSC-6200Rを用いて、昇温速度10℃/分で試料の10mgを加熱し、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格(9.1「融解温度の求め方」)に記載されている融解ピーク値を求め、これを結晶融点T_mとした。

【0072】

[色調]

各実施例及び比較例で得られたトナー用樹脂組成物の色を目視にて観察した。

【0073】

[緩和弾性率]

トナー用樹脂組成物を溶融後、直径25mm、高さ1mmの円盤状に成形し、これを試験用試料とした。これを直径25mmの円盤-円盤治具に取り付け、緩和弾性率測定装置(レオメトリックス社製RMS-800)を用いて190℃、初期剪断ひずみ450%の条件で、剪断ひずみを与えてから0.1秒後及び1秒後の緩和弾性率を測定した。

【0074】

[粘弾性]

トナー用樹脂組成物を圧縮して直径25mm、高さ2mmの円盤状に成形し、これを試験用試料とした。これを直径25mmの円盤-円盤治具に取り付け、粘弾性測定装置(レオメトリックス社製RMS-800)を用いて、160℃から120℃まで3℃/minで温度を降下させ、ひずみ初期値を1%に設定した後、自動測定モードにより測定を行い、角周波数62.8rad/sec、歪み振幅1%で測定した120℃の弾性正接tanδ(120)及び160℃の弾性正接tanδ(160)を測定した。

【0075】

[針入度]

ASTM D1321に準拠した方法により、60℃における針入度を測定した。

【0076】

[ブロック化率]

ブロック化率は、結晶性ポリエステルセグメント又は結晶性ポリアミドセグメントと同組成で重量平均分子量1万の結晶性ポリエステル樹脂又は結晶性ポリアミド樹脂を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分でふたたび結晶性ポリエステル樹脂又は結晶性ポリアミド樹脂の示差熱を測定し、結晶融解吸熱ピークのピーク面積から結晶性ポリエステル樹脂又は結晶性ポリアミド樹脂の単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量（S_a）を求め、ポリエステルブロック共重合体又はポリエステル-ポリアミドブロック共重合体を示差熱走査熱量計により昇温速度10℃/分で融点をわずかに越える温度まで昇温したあと50℃/分以上の降温速度で0℃まで急冷してあらかじめ熱履歴を消去したあと昇温速度10℃/分でふたたびポリエステルブロック共重合体又はポリエステル-ポリアミドブロック共重合体の示差熱を測定するとともに、測定に使用されたポリエステルブロック共重合体又はポリエステル-ポリアミドブロック共重合体から共重合体中の結晶性ポリエステル又は結晶性ポリアミドの樹脂重量を求め、共重合体の結晶部分の結晶融解吸熱ピーク面積から結晶性ポリエステル又は結晶性ポリアミドの単位樹脂重量あたりの結晶融解吸熱ピークの吸熱量（S_b）を求め、 $(S_b / S_a) \times 100$ により求めた。

【0077】

[ブロッキング]

得られたトナー10gを100mLサンプル瓶に取り、50℃の恒温槽中に8時間放置した後、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）を用いて250μmのフィルターでふるいにかけてフィルター上に凝集物が残存するかを観察し、凝集

物がある場合には、トナー重量に対する凝集物の重量（重量％）を求めた。

【0078】

[フィルミング評価]

1万枚印刷を行い、定着ローラにトナーが付着していないかを目視で観察し、トナーの付着が見られないものをフィルミングなしと評価した。

【0079】

[グロス評価]

グロスメータ（光沢度計、スガ試験機社製、UGV-50）を用い、本発明のトナー用樹脂組成物を用いて調製した黒色トナーで黒く塗りつぶされた試験紙をグロスメータに取り付け反射角が75度となるよう光路を設定し光沢度を測定した。

【0080】

[高温オフセット温度及び低温オフセット温度]

各実施例で得たトナー6.5重量部を平均粒径50～80 μ mの鉄粉キャリア93.5重量部と混合して現像剤を作製した。電子写真複写機としてコニカ社製のUBIX4160AFを熱定着ローラの設定温度が最大210℃まで変えられるように改造したものをを用いた。

熱定着ローラの設定温度を段階的に変化させて、各設定温度の熱定着ローラによって未定着トナー像を転写紙に定着させた複写物を得た。

得られた複写物の余白部分や定着画像がトナーにより汚されているか否かを観察し、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値を高温オフセット温度とし、最小値を低温オフセット温度とした。更に、210℃で高温オフセットが発生しない場合は、熱定着ローラの通常速度（200mm/sec）から徐々に速度を上げていき、高温オフセットが発生する熱定着ローラ速度によって、耐オフセット性能を評価した。なお、ローラ速度が遅いほど、耐オフセット性が優れている。

【0081】

[トナーの最低定着温度]

電子写真複写機の熱定着ローラの設定温度を段階的に変えて複写を行い、余白部

分や定着画像にかぶりが発生することなく余白部分や定着画像がトナーにより汚されておらず、得られた複写物の定着画像をタイプライター用砂消しゴムで擦ったとき、定着画像の濃度の低下が 1 0 % 未満である場合を定着良好と判定し、その時の最低温度を求めた。

なお、画像の濃度はマクベス光度計を用いて測定した。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
トナー用樹脂組成物	結晶性ポリエステル- 非結晶性ポリエステル 共重合体	結晶性ポリアミド- 非結晶性ポリエステル 共重合体	結晶性ポリエステル- 非結晶性ポリエステル 混合物	結晶性ポリエステル- 非結晶性ポリエステル 混合物	結晶性ポリエステル- 非結晶性ポリエステル 共重合体
重量平均分子量	13000	11000	-	-	33000
ガラス転移点温度(℃)	60	55	-	-	65
結晶融点(℃)	210	215	-	-	212
色調	無色透明	無色透明	淡黄色透明	無色透明	無色透明
緩和弾性率G(0.1)(Pa)	7.4×10	3.8×10	3.3×10 ²	1.8×10	1.7×10 ³
緩和弾性率G(1)(Pa)	1.4×10	3.3	1.2×10 ²	1.0>	1.2×10 ²
弾性正接tan δ(120)	1.0	1.0	0.8	1.7	0.4
弾性正接tan δ(160)	1.3	1.7	0.9	6.1	0.8
針入度	8	7	9	13	8
ブロック化率(%)	70	80	-	-	70
ブロッキング(重量%)	1	0	3	20	0
フィルミング評価	なし	なし	極少	あり	なし
グロス評価	35	42	9	34	15
高温オフセット温度(℃)	>210	>210	220	180	220
低温オフセット温度(℃)	100	80	135	80	150
最低定着温度(℃)	110	90	140	90	160

樹脂組成物評価

トナー評価

【0083】

【発明の効果】

本発明によれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れたトナー用樹脂組成物及びトナーを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乾式現像方式により静電荷像を現像する方式を用いる電子写真装置等におけるトナーに好適に用いることができ、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れるトナー用ポリエステル樹脂組成物及びトナーを提供する。

【解決手段】 190℃の条件下で450%の剪断ひずみを与えたときに、前記剪断ひずみを与えてから0.1秒後の緩和弾性率 $G(0.1)$ が30Pa以上10³Pa以下であるトナー用樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 9 6 6 7
受付番号	5 0 2 0 1 5 4 1 0 1 6
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年10月11日

次頁無

特願 2002-299667

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名

積水化学工業株式会社